

$$H_z = \frac{\beta^2 - k^2}{\pi j \omega \mu} V_0 \cos \beta z \cdot K_0 (\sqrt{\beta^2 - k^2} \rho), \quad E_z = 0$$

$$H_\rho = -\frac{\beta \sqrt{\beta^2 - k^2}}{\pi j \omega \mu} V_0 \sin \beta z \cdot K_1 (\sqrt{\beta^2 - k^2} \rho), \quad E_\rho = 0$$

$$E_\phi = \frac{1}{\pi} V_0 \sqrt{\beta^2 - k^2} \cos \beta z \cdot K_1 (\sqrt{\beta^2 - k^2} \rho), \quad H_\phi = 0$$

$$\text{茲に } k = \omega \sqrt{\epsilon \mu}$$

シアニルクロリドと α -アミノアンスラキノンの反応に就いて

本田 格, 大島 好文

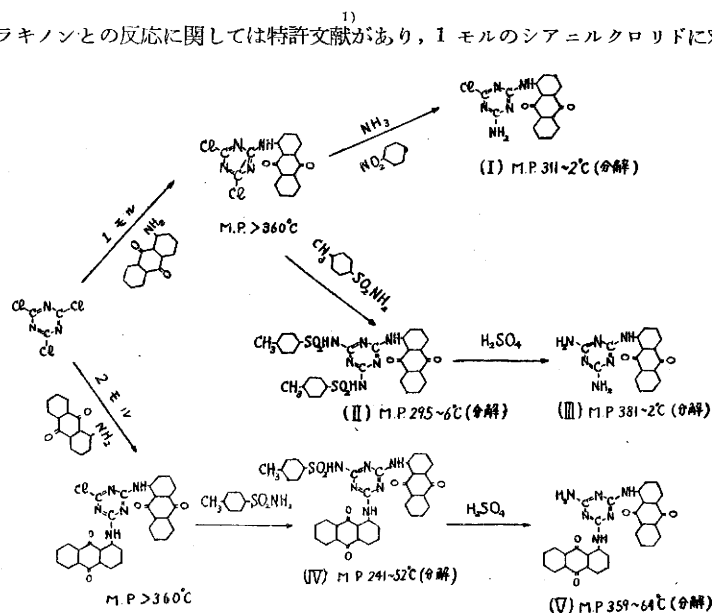
Reaction of cyanuric chloride with α -aminoanthraquinone

Itaru Honda, Yoshibumi Ōshima

2- α -Anthraquinonylamino-4,6-dichlorotriazine (A), 2.0g, prepared by condensation of cyanuric chloride with α -aminoanthraquinone (cf. G. P. 390201), was converted to 2- α -anthraquinonylamino-4-amino-6-chlorotriazine (I), 0.6 g (31%), orange needle, m. 311~2° (decompn.) by excess NH_3 in heated nitrobenzene. 2- α -anthraquinonyl-4,6-di-p-toluene sulfonylmelamine (II), 2.0 g (36%), yellow pdr., m. 295~6° (decompn.) was prepared, when 3.3 g (A) was heated with 4.4 g p-toluenesulfonylamide, 3.5 g K_2CO_3 , 0.2 g $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, and 0.1 g Cu-Pdr. to 180~200° 3 hrs. in 40 c.c. nitrobenzene. (II) is soluble in weak alkali, and precipitated with acid. 1.9 g (II) warmed with 10 c.c. conc. H_2SO_4 to 40~50° 10 min., was hydrolysed to 2- α -anthraquinonylmelamine (III), 0.7 g (73%), scarlet pdr., m. 381~2° (decompn.). In the same methode, 2,4-di- α -anthraquinonyl-6-p-toluenesulfonylmelamine (IV), dark red pdr., m. 241~54° (decompn.), and 2,4-di- α -anthraquinonylmelamine (V), dark red pdr., m. 359~64° (decompn.) were prepared through 2,4-di- α -anthraquinonylamino-6-chlorotriazine. New compounds, (I), (II), (III), (IV) and (V), were determined by nitrogene-analysis.

シアニルクロリドと α -アミノアンスラキノンの反応に関しては特許文献¹⁾があり、1モルのシアニルクロリドに対し夫々1モル、2モル、及び3モルの α -アミノアンスラキノンを縮合させた反応に就いて記載されている。筆者等は1モル、及び2モルの α -アミノアンスラキノンを縮合した場合の生成物、及びその残っている塩素原子をアミノ基によつて置換して得た2,4,6, トリアミノトリアジン骨核を有する化合物に就いて、二三の新しい知見を得たので報告する次第である。

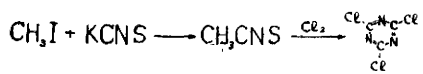
トリアジン環に残つた所の塩素原子は^{2),3)}今迄の文献で推察するに容易にアミノ基に置換される如く考えられていたが、筆者等の研究によればこれは必ずしも容易ではなく最初に置換された基の種類によつてその反応性に相当の差異がある様であり、始めに α -アンスラキノニルア



第 1 圖

ミノ基を置換した場合にはニトロベンゾール中で p-トルオールズホアミドと炭酸カリを加え、醋酸銅と銅粉末の触媒の存在の下に 180~200°C に加熱し、その生成物を濃硫酸により加水分解することにより始めて全部の塩素原子をアミノ基で置換することが出来た。この合成の経過を図示すれば第1図の如くなる。

この図に於いて (I) より (V)迄の化合物については未だ文献に記載されていない新化合物でこれらはいずれも窒素分析によりその化学構造を推定した。(I)(III)(V)の分析値は計算値より1.1~1.5%小さく出ているが、これはこれら化合物の再結晶が困難の為充分精製されていないものと考えている。又 (IV)(V)の融点も尙精製の余地のある事を示している。しかし想像される反応生成物の窒素含有率を比較した結果化学構造を推定し得たわけである。尙原料であるシアニルクロリドは実験室的に便利な製法であるロダンメチルに塩素を作用させる方法を採用した。この際ロ



第 2 圖

ダンメチルの合成法として種々の方法が文献に記載されているが、そのうち沃化メチルとロダン塩との反応を採用した。しかしこの文献について詳細を知ることが出来なかつたので、独自の立場で沃化メチルとロダンカリとより合成を行つた。これにより簡単に比較的好収率をもつてロダンメチルを得ることが出来たので併せて報告する。(第2図参照)

實 験 の 部

1) ロダンメチルの合成

沃化メチル 72 g をロダンカリ 50 g (理論量)の飽和水溶液(水 28c.c. に溶解)と共に湯浴上で5時間30分加熱還流させた。反応の進むに従ひ沃化カリの沈澱を生成し、同時に還流する液体は大部分水のみとなり、これをもつて反応終結と見做した。反応終了後濾過して沃化カリを分離し、その濾液を分液して赤橙色液体の粗ロダンメチル 35.5 g (収率 96%)を得た。これを分溜して沸点 120°C 以下のもの、8.1g, 沸点 120~129°C (ロダンメチル, 黄色), 22.5 g (収率61%), 及び残留物2.5 g を得た。ロダンカリを過剰に用いる実験も行つたが必ずしも収率を上げる結果とはならなかつた。

2) シアニルクロリドの合成

ロダンメチル56g を水浴中で冷却しながらこれに紫外線照射の下に、乾燥塩素ガス(二酸化マンガンと塩酸と加熱し発生させ、濃硫酸で脱水乾燥した。)を17時間30分にわたつて通じた。反応の進むにつれて徐々にシアニルクロリドの結晶が生成し、もはや結晶の生成が見られなくなつたので反応終結と見做した。生成せる結晶を吸引濾過し、少量のベンゾールで洗滌後、真空デシケーター中で乾燥した。殆ど無色柱状結晶のシアニルクロリド、融点 145~6°C, 22.3 g (収率47%)を得た。

3) 2-α-アンスラキノスラキノニルアミノ-4,6-ジクロルトリアジンの合成

シアニルクロリド(融点145~6°C) 4.2g, 及び α-アミノアンスラキノン(融点242~243°C) 5g (理論値)をニトロベンゾール 56g に溶解し、130°C に30分間加熱攪拌して反応させた。内容物の色は反応の進むに従ひ赤色より橙色に変化し、塩化水素ガスの発生を認めた。反応生成物を冷却後、生成せる黄橙色沈澱を吸引濾過し、ニトロベンゾールで洗滌、更にベンゾールで洗滌して乾燥し、黄橙色粉末の 2-α-アンスラキノニルアミノ-4,6-ジクロルトリアジン、融点 360°C 以上, 6.8g (収率80%)を得た。

4) 2-α-アンスラキノニル-メラミンの合成(その一)

2-α-アンスラキノニルアミノ-4,6-ジクロルトリアジン(融点360°C以上) 2.0g を29%アンモニア水80c.c. に懸濁し、湯浴上で3時間加熱還流し放冷後、吸引濾過しよく蒸留水にて洗滌した。こゝに得られた黄橙色粉末、1.4g は融点 360°C 以上で、ハロゲン試験の結果尙相当多量のハロゲンが検出された。これを更にニトロベンゾール 65c.c. に懸濁し、29% アンモニア水 5c.c. を加へ徐々に加熱、水分を追出した。更にニトロベンゾールの沸点迄加熱し熱濾過を行い少量の不溶物を除いた後、放冷して析出した結晶を吸引濾過し、ニトロベンゾール、ベンゾール、アルコールの順にて洗滌して、赤橙色針晶、融点 336~340°C, 0.7g を得た。これにも尙相当量のハロゲンが検出された。それで更にこれをニトロベンゾール 210c.c. に懸濁し常温で30分間、約 5g の液体アンモニアより発生させたアンモニアガスを通じた。これを加熱溶解した後、冷却して赤色針晶、融点 310~11°C (分解), 0.6g, を得、これをニトロベンゾールより再結晶し、赤橙色針晶、融点 311~12°C (分解), 0.5g, を得た。この結晶は尙ハロゲンを含み、その窒素分析値は次の如くであつた。

試料 2,424mg; N_2 0.386c.c. (20.5°C, 757.7mmHg)

実験値 N% 18.48%

第3図の結果よりここに得られた結晶は 2- α -アンスラキノニルアミノ-4-アミノ-6-クロロトリアジン (I) (収率25%) であると推定し、以上の様な簡単な方法では塩素原子を全部アミノ基で置換することは出来ない事を知つた。

5) 2- α -アンスラキノニルメラミンの合成 (その二)

2- α -アンスラキノニルアミノ-4-6-ジクロロトリアジン (融点360°C以上) 3.3gをニトロベンゾール40c.c.に加熱溶解し、p-トルオールズルホアミド (融点132~5°C) 4.4g (理論の1.4倍量)を加へ、更に炭酸カリ3.5g (理論の1.4倍量)、醋酸銅 0.2g、及び銅粉末 0.1gの混合物を徐々に加へた。この反応内容物を 180~200°Cに3時間加熱攪拌した。反応後水蒸気蒸溜によりニトロベンゾールを追出した後、温時少量の黒褐色樹脂状物質を濾過して赤橙色の弱アルカリ性水溶液を得た。これに塩酸を加へて弱酸性にし黄橙色沈澱の粗 2- α -アンスラキノニル-4,6-ジ-p-トルオールスルホニルメラミン (II), 融点 235~45°C, 3.5g (収率62%)を得た。これをニトロベンゾールより再結晶して黄色微細結晶, 融点 295~6°C (分解) 2.0gを得た。これは硫黄を含有し、その窒素分析の結果は次の如くであつた。

試料 2.707mg; N_2 0.292c.c. (19.0°C, 749.3mmHg) $C_{31}H_{24}O_6N_6S_2$ 理論値 13.12%

実験値 12.46%

(II)は弱アルカリ性水溶液に赤橙色に溶解し、この溶液は塩化カリにより塩析され、弱酸性にすれば黄色沈澱を生ずる。又この溶液はアルカリ性を強くして煮沸すると黒褐色樹脂状物質を生ずる。

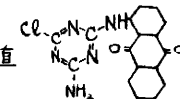
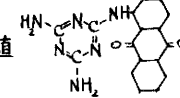
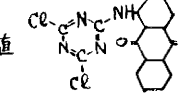
次に 2- α -アンスラキノニル-4,6-ジ-p-トルオールスルホニルメラミン [融点 295~6°C (分解)] 1.9gを濃硫酸 10c.c.に溶解し、40~50°Cの湯浴中で10分間加熱した。この加水分解の際には溶液の色相には変化はなかつた。放冷

試料 2.170mg; N_2 0.451c.c. (20.7°C, 748.1mmHg)

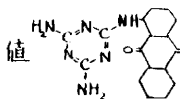
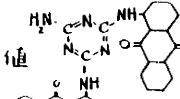
実験値 23.78%

後内容物を水 100c.c.中に注ぎ、生じたる黄色沈澱を濾過しよく水洗したる後、稀アンモニア水にて処理して緋色沈澱の粗 2- α -アンスラキノニルメラミン (III), 融点 380~1°C, 0.9g (収率94%)を得た。これをニトロベンゾールより再結晶して緋色微細結晶, 融点 381~2°C (分解), 0.7gを得た。これの窒素分析の結果は右の如くであつた。

第4図の結果より (III) である事を判定した。(III)は稀塩酸と煮沸すると色が赤色より黄色に変化し塩酸塩を作るものと考えられ、この塩酸

	N %
実験値	18.48 %
理論値  $C_{17}H_{10}O_2N_5Cl$ (I)	19.91 %
理論値  $C_{17}H_{12}O_2N_6$	25.30 %
理論値  $C_{17}H_8O_2N_4Cl_2$	15.09 %

第 3 図

	N %
実験値	23.78 %
理論値  $C_{17}H_{12}O_2N_6$ (III)	25.30 %
理論値  $C_{31}H_{18}O_4N_6$	15.61 %

第 4 図

塩と思われるものは融点 360°C 以上で熱湯に難溶であつた。

6) 2,4-ジ- α -アンスラキノニルアミノ-6-クロルトリアジンの合成

シアニルクロリド(融点 $145\sim 6^{\circ}\text{C}$), 2.1g, 及び α -アミノアンスラキノン(融点 $226\sim 236^{\circ}\text{C}$), 5.1g(理論量)をニトロベンゾール 57c.c. に加熱溶解し, $190\sim 195^{\circ}\text{C}$ にて 30分間加熱攪拌し反応させた。放冷後, 反応内容物を濾過し, ニトロベンゾール, ベンゾール, 及びアルコールにて順次洗滌し, 暗橙色粉末の 2,4-ジ- α -アンスラキノニルアミノ-6-クロルトリアジン, 融点 360°C 以上, 5.2g(収率90%)を得た。

7) 2,4-ジ- α -アンスラキノニルメラミンの合成

2,4-ジ- α -アンスラキノニルアミノ-6-クロルトリアジン(融点 360°C 以上) 3g をニトロベンゾール 70c.c. に加熱溶解し, p-トルオールズルホアミド(融点 $136\sim 7^{\circ}\text{C}$) 1.3g(理論の1.4倍量)を加へ, 更に炭酸カリ 1.0g, 醋酸銅 0.1g, 及び銅粉末 0.05g を徐々に加へた後, $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ に 3 時間加熱攪拌した。反応終了後, 水蒸気蒸溜にてニトロベンゾールを追出し, その残留物を濾過して暗赤橙色沈澱, 融点 $295\sim 307^{\circ}\text{C}$ (分解) 3.7g を得た。これを水に懸濁し稀塩酸をもつて弱酸性にした後, 濾過して暗橙色沈澱の粗 2,4-ジ- α -アンスラキノニル-6-p-トルオールスルホニルメラミン(Ⅳ), 融点 $254\sim 268^{\circ}\text{C}$ (分解), 3.0g(収率80%)を得た。このもの 1.0g をニトロベンゾールより再結晶して暗赤色粉末, 融点 $241\sim 254^{\circ}\text{C}$ (分解) 0.3g を得た。このものの窒素分析値は次の如くであつた。

試料 2.473mg; N_2 0.256c.c. (19.3°C , 756.7mmHg)

$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}$ 理論値 12.14%

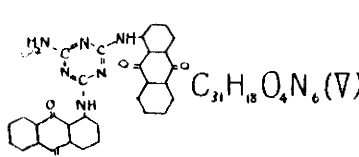
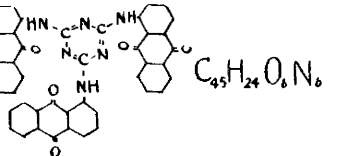
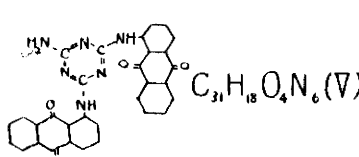
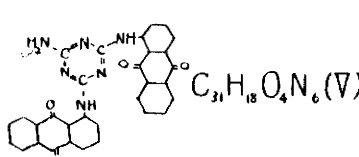
実験値 12.04%

(Ⅳ) は(Ⅱ)と異り, 弱アルカリ性では溶解することなく, たゞコロイド的に分散するに過ぎない。このコロイド的な液は弱酸性にすれば凝集する。

次に粗 2,4-ジ- α -アンスラキノニル-6-p-トルオールスルホニルメラミン〔融点 $254\sim 268^{\circ}\text{C}$ (分解)], 1.5g を濃硫酸 9c.c. に溶解し, $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ の湯浴中で 1 時間加熱後, 放冷し水 135c.c. 中に注ぎ, 生じたる暗赤橙色沈澱を濾過しよく水洗した。この沈澱を稀アンモニア水で処理して暗赤色沈澱の粗 2,4-ジ- α -アンスラキノニルメラミン(Ⅴ), 融点 $334\sim 56^{\circ}\text{C}$ (分解), 1.0g(収率85%)を得た。このもの 0.3g をとり, ニトロベンゾールより再結晶して暗赤色粉末, 融点 $359\sim 64^{\circ}\text{C}$ (分解), 0.1g を得た。これは前に得た(Ⅲ)と混融試験の結果融点降下を示した。このものの窒素分析値は次の如くであつた。

試料 2.421mg; N_2 0.296c.c. (20.7°C , 757.6mmHg)

実験値 14.17%

	N %
<p>実験値</p>  <p>理論値</p>  <p>$\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_6$ (Ⅴ)</p>	14.17 %
<p>理論値</p>  <p>$\text{C}_{45}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_6$</p>	15.61 %
<p>理論値</p>  <p>$\text{C}_{45}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_6$</p>	11.38 %

第 5 図

第5図の結果より(Ⅴ)である事を判定した。

尙本研究の一部に就いて卒業生漆崎三朗君の協力を得た事を附記して感謝の意を表する。

文 献 :

- 1) D.R.P. 390201 [Frdl., 14, 878 (1922~24)].
- 2) E.P. 300987 (C., 1929, I, 1621)
- 3) 飯田; 工化, 54, 775(1951)
- 4) W. James ; J. Chem. Soc., 51, 269(1887)
- 5) Schagdenhauffen ; A.ch., [3], 56, 298